

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-211254

(43)公開日 平成4年(1992)8月3日

(51)Int.Cl.
G 0 3 F 7/022
H 0 1 L 21/027

識別記号
7124-2H
7352-4M

F I
H 0 1 L 21/30

技術表示箇所
3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平3-47693
(22)出願日 平成3年(1991)2月20日
(31)優先権主張番号 特願平2-39409
(32)優先日 平2(1990)2月20日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004178
日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 梶田 健
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 三浦 孝夫
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 勇元 喜次
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

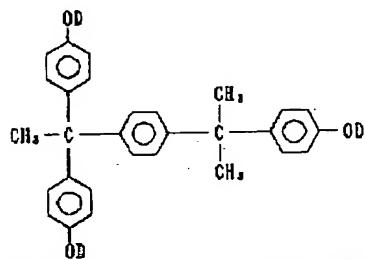
(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂に、下記式(I)に表わされる化合物を配合したことを特徴とする。

【化1】

式(I)



式中Dは水素原子または1, 2-キノンジアシド基を有する有機基。

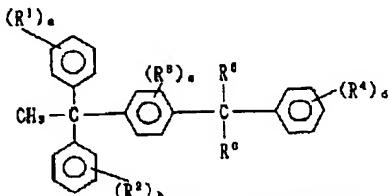
【効果】 この組成物はスカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに、高感度で且つ耐熱性、残膜率に優れたポジ型レジストとして好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物であつて、下記一般式(1)：

【化1】



式中、R¹～R⁴は、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基、あるいはOD基（但し、Dは水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基）の何れかを示し、これらR¹～R⁴の各々は、それぞれ2種以上の異なる基として各ベンゼン環に結合していてもよく、かつR¹、R²およびR⁴の何れかには、少なくとも1個のOD基が含まれているものとし、R⁵およびR⁶は、それぞれ、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基の何れかを示し、a、bおよびdは、それぞれ0～5の整数を示し、cは0～4の整数を示す。（但し、a、bおよびdのうち少なくとも1つは0でない）で表わされるポリヒドロキシ化合物およびその誘導体の少なくとも何れかを含有していることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線に感応する高集積回路作成用レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型レジストは、高解像度のレジストパターンが得られるので、集積回路の製造において多く用いられているが、近年における集積回路の高集積化に伴って、より解像度の向上したレジストパターンを形成できるポジ型レジストが望まれている。すなわち、ポジ型レジストによって微細なレジストパターンを形成する場合、露光により形成される潜像をアルカリ性水溶液からなる現像液で現像する際に、露光部がウェハーと接している部分（パターンの裾）まで速やかに現像されることが必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、従来のポジ型レジストの場合、形成すべきレジストパターンの間隔が0.8 μ m以下になると、スカムと呼ばれる現像残りを発生しやすく、現像性に問題があった。さらに集積回路の集積度の向上とともに、ウェハーのエッティング方式が、従来のサイドエッティングの大きいウェットエ

10 【0004】

ッティングから、サイドエッティングの小さいドライエッティングに移行している。このドライエッティングでは、エッティング時にレジストパターンが変化しないことが必要であるため、耐熱性のよいことが必要である。したがって本発明の目的は、レジストパターンの形成に際してのスカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜率に優れたポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

20

【問題点を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物であつて、下記一般式(1)：

【化1】 式中、R¹～R⁴は、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基、あるいはOD基（但し、Dは水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基）の何れかを示し、これらR¹～R⁴の各々は、それぞれ2種以上の異なる基として各ベンゼン環に結合していてもよく、かつR¹、R²およびR⁴の何れかには、少なくとも1個のOD基が含まれているものとし、R⁵およびR⁶は、それぞれ、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基の何れかを示し、a、bおよびdは、それぞれ0～5の整数を示し、cは0～4の整数を示す。（但し、a、bおよびdのうち少なくとも1つは0でない）で表わされるポリヒドロキシ化合物（以下、「化合物(A)」と称する）およびその誘導体（以下、「化合物(B)」と称する）の少なくとも何れかを含有していることを特徴とする感放射線性樹脂組成物が提供される。

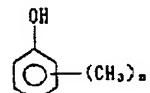
30

【0005】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜率に優れたポジ型レジストとして好適に使用できる。

【0006】 アルカリ可溶性樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性樹脂（以下、「樹脂(A)」と称する）としては、例えばノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノールもしくはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシル基含有メタアクリル酸系樹脂等を挙げることができ、特にノボラック樹脂が好適に使用される。またノボラック樹脂のうちでも、下記一般式(2)：

40 【化2】



50

（式中、nは1～3の整数を示す）で表わされるフェノール類とアルデヒド類とを重縮合することによって得られたものが、特に好適である。

【0007】前記好適なフェノール類としては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、中でもo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また上記フェノール類と重結合させるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができ、特にホルムアルデヒドが好適に用いることができる。これらのアルデヒド類も単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。上記アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対し、0.7~3モルが好ましく、より好ましくは0.8~1.5モルである。

【0008】フェノール類とアルデヒド類との重結合には、通常、酸性触媒が使用される。該酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、辛酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸を挙げることができる。これら酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルである。重結合反応においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、重結合に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり、20~1000重量部である。重結合の温度は、反応原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常、10~200℃、好ましくは70~130℃である。重結合反応の方法としては、フェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を一括して仕込む方法、

および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法を採用することができる。重結合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応系の温度を130~230℃に上昇させ、減圧下、例えば20~50mmHg程度で揮発分を留去し、得られた樹脂(A)を回収する。

【0009】本発明において使用する樹脂(A)のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」と称する)は、2,000~20,000であることが好ましく、3,000~15,000であることがさらに好ましい。Mwが20,000を越えると、本発明の組成物をウェハーに均一に塗布することが困難な場合があり、さらに現像性および感度が低下する傾向がみられ、またMwが2,000未満であると、耐熱性が低下する傾向がみられる。なお、Mwの高い樹脂(A)を得るために、上記で得られた樹脂を、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量の樹脂(A)を回収すればよい。

【0010】化合物(A)および化合物(B)：本発明の組成物においては、前述した一般式(1)、即ち、

【化1】で表わされる化合物(A)または化合物(B)の少なくとも1種が配合される。

【0011】これら一般式(1)において、前記R¹~R⁴は、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基、あるいはOD基(但し、Dは水素原子または1,2-キノンジアジド基を含有する有機基を示す)の何れかを示すものであり、置換もしくは非置換アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロメチル基、トリメチルシリルメチル基、ベンジル基、クミル基等を挙げることができ、その中でもメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基等が好ましく、置換もしくは非置換アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-トリメチルシリキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等を挙げることができ、その中でもフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基等が好ましい。

【0012】また1,2-キノンジアジド基を含有する有機基の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基等が挙げられ、その中で1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジ

5

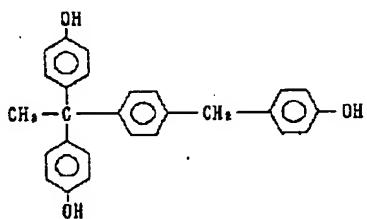
アジドー5-スルホニル基等が好ましい。これらの基R¹～R⁴の各々は、それぞれ2種以上の異なる基として各ベンゼン環に結合していてもよく、かつR¹、R²およびR⁴の何れかには、少なくとも1個のOD基が含まれているものである。

【0013】また基R⁵およびR⁶は、それぞれ水素原子、置換もしくは非置換アルキル基を示すものであり、かかる置換もしくは非置換アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロメチル基、トリメチルシリルメチル基、ベンジル基、クミル基等を挙げることができ、その中でもメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基等が好ましい。

【0014】かかる一般式(1)で表わされる化合物(A)（即ち、前記基ODが水酸基である場合）の具体例としては、以下のものを挙げることができる。

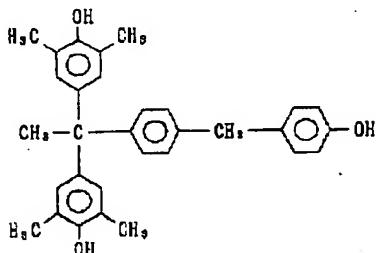
【0015】1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン

【化3】



【0016】1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン 30

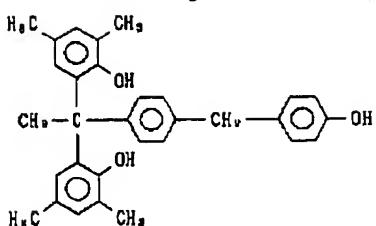
【化4】



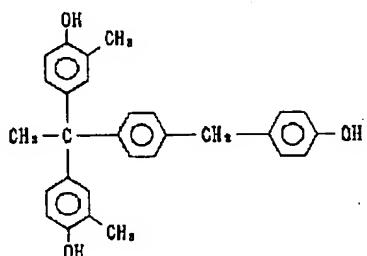
【0017】1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン

【化5】

6

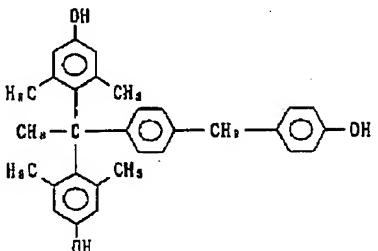


【0018】1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン
【化6】



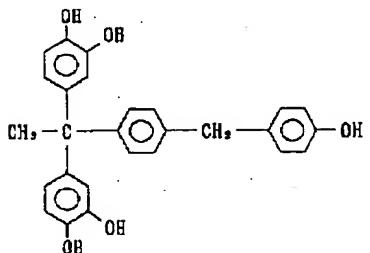
20 【0019】1, 1-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン

【化7】



【0020】1, 1-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン

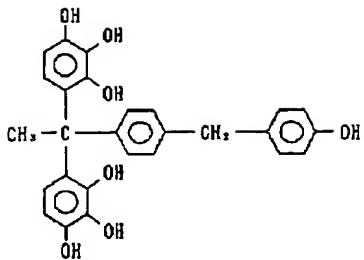
【化8】



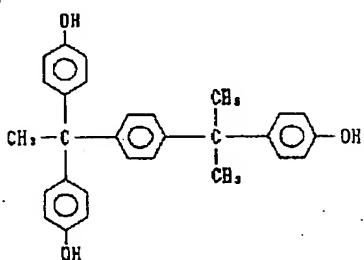
40 【0021】1, 1-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタン

【化9】

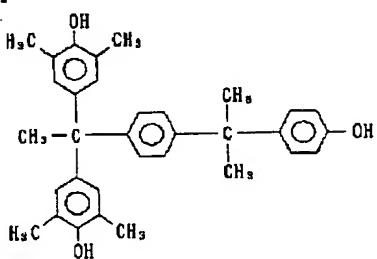
7



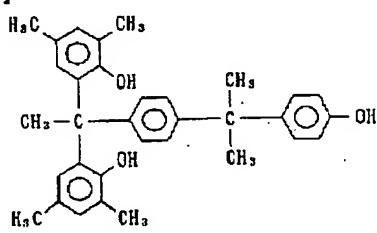
【0022】1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化10】



【0023】1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化11】

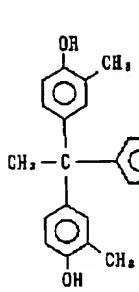


【0024】1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化12】

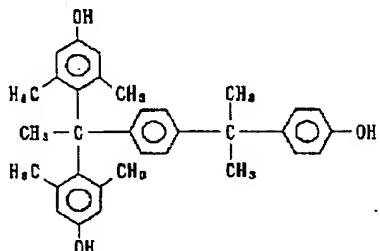


【0025】1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化13】

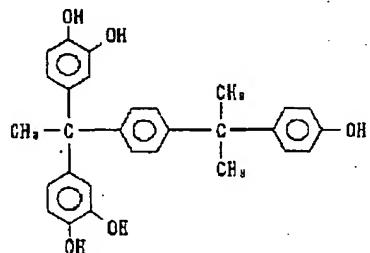
20



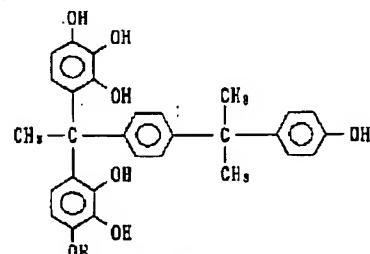
【0026】1,1-ビス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化14】



【0027】1,1-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化15】



【0028】1,1-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン
【化16】



【0029】上記の化合物(A)は、例えば西ドイツ特許第1,930,333号明細書に開示されているように、置換もしくは非置換フェノール類と、置換もしくは非置換アセトフェノン類とを、酸性触媒の存在下で縮合することによって得られる。反応生成物は、一般に油状の混合物として得られるが、再結晶等の手段により精製

することもできる。

【0030】また、化合物(B)は前述した化合物(A)中の一部または全部の水酸基の水素原子を1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基で置換した化合物であり、例えば前述した化合物(A)と1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロライドあるいは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド等の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルハライドとのエステル化反応により得ることができる。ここで、本発明において、化合物(B)の現像性改良のための機能を十分に発揮させるためには、上記エステル化反応の平均縮合率〔(エステル化されたフェノール性水酸基の数/反応前のフェノール性水酸基の数)×100〕(以下「平均縮合率」と称する)は、通常100%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。本発明においては、上述した化合物(A)または化合物(B)は、樹脂(A)100重量部当り、0.5~9.0重量部、特に2~5.0重量部の割合で使用することが好適である。

【0031】1, 2-キノンジアジド化合物

本発明においては、化合物(B)を用いない場合は化合物(B)以外の1, 2-キノンジアジド化合物を配合することが必要であり、化合物(B)を用いた場合にも化合物(B)以外の1, 2-キノンジアジド化合物を配合することができる。このような1, 2-キノンジアジド化合物としては、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0032】具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のポリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基の総量は、通常、5~50重量部であるが、組成物中の1, 2-キノンジアジドスルホニル基の総量は、通常、5~25重量%、好ましくは10~20重量%となるように調節される。

(以下これらを単に「樹脂(B)」と称する)の水酸基

の水素原子を、例えば水素原子当たり20~100モル%、好ましくは40~100モル%の割合で1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基で置換した1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0033】ここで樹脂(B)は、フェノール類とアルデヒド類の縮合によって得られるが、フェノール類としては、前記樹脂(A)の合成に用いられるフェノール類として例示したものの他、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等を使用することができる。またアルデヒド類としても、前記樹脂(A)の合成に用いられるものを使用することができる。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して0.1~3モルが好ましく、より好ましくは0.2~1.5モルである。またこの縮合においては、樹脂(A)の合成に用いる酸性触媒の他、アルカリ性触媒も用いることができる。

【0034】樹脂(B)のMwは、エステル化反応のし易さおよび溶剤への溶解性の点から、通常、10,000以下であることが好ましく、200~2,000であることがさらに好ましい。300~1,000であることが特に好ましい。このような樹脂(B)の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えばフェノール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、m-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、o-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂等の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

【0035】本発明の組成物において、1, 2-キノンジアジド化合物の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、3~100重量部、好ましくは5~50重量部であるが、組成物中の1, 2-キノンジアジドスルホニル基の総量は、通常、5~25重量%、好ましくは10~20重量%となるように調節される。

【0036】各種配合剤

本発明の組成物においては、増感剤、界面活性剤、溶解促進剤等の各種配合剤を配合することができる。増感剤は、組成物の感度を向上させるために配合されるものであり、このような増感剤としては、例えば2H-ビリド-(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ビリド-(3, 2-b)-(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、パルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対し通常、50重量部以下である。

11

【0037】また界面活性剤は、組成物の塗布性や現像性を改良するために配合されるものであり、このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、エフトップEF301, EF303, EF352(商品名、新秋田化成社製)、メガファックスF171, F172, F173(商品名、大日本インキ社製)、フローラードFC430, FC431(商品名、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106(商品名、旭硝子社製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(商品名、信越化学工業社製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNo.75, No.95(商品名、共栄社油脂化学工業社製)が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0038】溶解促進剤は、組成物の現像液に対する溶解性を促進させ、感度及び現像性を改良するために配合されるものである。このような溶解促進剤としては、例えば1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フエニルエタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3, 5-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、3, 5-ジメチル-2', 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が2000以下のアルカリ可溶性ノボラック樹脂等が挙げられる。これら溶解促進剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対し通常50重量部以下である。

【0039】さらに本発明の組成物には、放射線照射部の潜像可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために、染料や顔料を配合することができ、また接着性を改善するために、接着助剤を配合することもできる。さらに必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

【0040】組成物の調製およびパターン形成
本発明の組成物は、前述した樹脂(A)および化合物(A)もしくは化合物(B)ならびに必要に応じて1, 2-キノンジアジド化合物および各種の配合剤を、例えば固形分濃度が20~40重量%となるように溶剤に溶解させ、孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって調製される。

【0041】この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ

10
20

30

コールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルを用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアノリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、ターブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0042】本発明の組成物は、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等によって、例えばシリコンウェハーまたはアルミニウム等が被覆されたウェハーに塗布することにより感光層を形成し、所定のマスクパターンを介して該感光層に放射線を照射し、現像液で現像することによりパターンの形成が行われる。また本発明の組成物をポジ型レジストとして使用する際には、ウェハー等の上に該組成物を塗布し、プレベークおよび露光を行った後、70~140°Cで加熱する操作を行い、その後に現像することによって、本発明の効果をさらに向上させることもできる。

【0043】現像液
本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-ブロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ビペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-(4, 3, 0)-5-ノナン等のアルカリ性化合物を、濃度が、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。また

13

該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いて現像を行った場合は、一般的には引き続き水でリーンを行う。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら制約されるものではない。なお、実施例中のMwの測定およびレジストの評価は、以下の方法により行った。

【0045】Mw: 東洋ソーダ社製GPCカラム (G 2 0 0 0 H₂ 2本、G 3 0 0 0 H₂ 1本、G 4 0 0 0 H₂ 1本) を用い、流量 1. 5 ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40°C の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルバーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0046】感度: ニコン社製-NSR-1505G4D縮小投影露光機 (レンズの開口数: 0. 45) で露光時間を変化させ、波長 436 nm の g 線を用いて露光を行うか、またはニコン社製-NSR-150516A縮小投影露光機 (レンズの開口数: 0. 45) で露光時間を変化させ、波長 365 nm の 1 線を用いて露光を行い、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2. 4 重量% 水溶液を現像液として用い、25°C で 60 秒間現像*

m-クレゾール
2, 3, 5-トリメチルフェノール
p-クレゾール
37重量%ホルムアルデヒド水溶液 107. 1 g
(ホルムアルデヒド: 1. 32 モル)

および

シュウ酸 2 水和物

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を 100°C に保
m-クレゾール
および

2, 3, 5-トリメチルフェノール

を加えてさらに 40 分間重縮合を行った。次いで油浴温度を 180°C まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を 30 ~ 50 mmHg まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、p-クレゾールおよび 2, 3, 5-トリメチルフェノールを除去した。ついで溶融した樹脂を室温に戻して回収した。この樹脂を、樹脂 (A1) という。

【0053】合成例 2

樹脂 (A1) をエチルセロソルプアセテートに固形分が

m-クレゾール
2, 3, 5-トリメチルフェノール
37重量%ホルムアルデヒド水溶液 69. 2 g (0. 64 モル)
6. 3 g (0. 05 モル)
6. 3 g (0. 05 モル)
水 21. 8 g (0. 16 モル)
61. 0 g
(ホルムアルデヒド: 0. 75 モル)

14

*し、水でリーンし、乾燥してウェハー上にレジストパターンを形成させ、0. 6 μm のライン・アンド・スペースパターン (LIS) を 1 対 1 の幅に形成する露光時間 (以下、これを「最適露光時間」という) を求めた。

【0047】解像度: 最適露光時間で露光したときに解像されている最少のレジストパターンの寸法を測定した。

【0048】残膜率: 最適露光時間における現像後のパターンの厚さを現像前のレジスト膜の厚さで割り、この値を 100 倍して % の単位を付けて表わした。

【0049】現像性: スカムや現像残りの程度を調べた。

【0050】耐熱性: クリーンオーブン中にレジストパターンを形成したウェハーを入れて、パターンが崩れ始めたときの温度を測定した。

【0051】パターン形状: 走査型電子顕微鏡を用い、0. 6 μm のレジストパターンの現像後の方形状断面の下辺 A と上辺 B を測定し、0. 85 ≤ B/A ≤ 1 である場合を、パターン形状が良好であると判定した。但し、パターン形状が幅を引いていたり、逆テーパー状になっている場合は、B/A が上記範囲に入っていても不良と判定した。

【0052】樹脂 A の合成 合成例 1

攪拌機、冷却管および温度計を装着したフラスコに、
67. 6 g (0. 63 モル)
10. 0 g (0. 073 モル)
31. 8 g (0. 29 モル)
107. 1 g
(ホルムアルデヒド: 1. 32 モル)

1. 33 g (1. 06 × 10⁻² モル)

持して攪拌しながら 30 分間重縮合を行ったのちに、
17. 5 g (0. 16 モル)

40. 0 g (0. 29 モル)

20 重量% になるように溶解したのち、この樹脂溶液の重量に対し、2 倍のメタノールおよび等量の水を加えて攪拌し、放置した。放置することによって 2 層に分離したのち、樹脂溶液層 (下層) を取り出し、濃縮し、脱水し、乾燥して樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂 (A2) という。

【0054】合成例 3

オートクレーブに、

6. 3 g (0. 05 モル)
52. 6 g

15

および

ジオキサン

を仕込み、オートクレーブを油浴に浸し、内温を130℃に保持して攪拌しながら6時間縮合を行ない、反応後、室温まで戻し、内容物をビーカーに取り出した。このビーカー内で2層に分離したのち、下層を取り出し、*

m-クレゾール

13.0 g (0.12モル)

p-クレゾール

32.4 g (0.3モル)

3, 5-キシレノール

39.0 g (0.32モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液

56.9 g

(ホルムアルデヒド: 0.70モル)

および

シュウ酸2水和物

0.083 g (6.59×10^{-4} モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保

m-クレゾール

51.9 g (0.48モル)

および

3, 5-ジメチルフェノール

9.77 g (0.08モル)

を、反応の進行とともに連続的にフラスコに仕込み、4

※【0056】合成例5

5分間重縮合を行った。その後、合成例1と同様にして

オートクレーブに、

樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A4)という。※20

m-クレゾール

69.2 g (0.64モル)

3, 5-キシレノール

19.5 g (0.16モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液

58.4 g

(ホルムアルデヒド: 0.72モル)

シュウ酸2水和物

0.90 g (7.14×10^{-3} モル)

水

54.4 g

および

ジオキサン

228 g

を仕込み、10時間重縮合を行ない、合成例3と同様に

★【0057】合成例6

して樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A5)とい
う。

★

m-クレゾール

26.0 g (0.24モル)

3, 5-キシレノール

78.2 g (0.64モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液

14.6 g

(ホルムアルデヒド: 1.80モル)

および

シュウ酸2水和物

0.164 g (1.30×10^{-3} モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保

持して攪拌しながら30分間重縮合を行った後、さらに

m-クレゾール

104 g (0.96モル)

および

3, 5-キシレノール

20.0 g (0.16モル)

を加えてさらに70分間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を30~40mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾールおよび3, 5-キシレノール

ルを除去した。次いで、合成例1と同様にして樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A6)という。

m-クレゾール

95.2 g (0.88モル)

2, 3, 5-トリメチルフェノール

24.4 g (0.18モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液

154 g

(ホルムアルデヒド: 1.90モル)

および

17

シュウ酸2水和物

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保
m-クレゾール
および

2, 3, 5-トリメチルフェノール

を加えてさらに60分間重縮合を行った。次いで油浴温
度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を
30~40mmHgまで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホ
ルムアルデヒド、m-クレゾールおよび2, 3, 5-ト
リメチルフェノールを除去した。次いで、合成例1と同
様にして樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(A7)と
いう。

【0059】合成例8

樹脂(A7)をエチルセロソルブアセテートに固形分が*

m-クレゾール

108.0 g (1.00モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液 24.3 g

(ホルムアルデヒド: 0.30モル)

および

シュウ酸2水和物

0.30 g (2.40×10⁻³モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保

20※樹脂(B1)という。

持しながら40分間重縮合を行った。次いで、樹脂(A
1)の合成と同様にして樹脂を回収した。この樹脂を、※

【0060】樹脂Bの合成 合成例9

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、

m-クレゾール

64.9 g (0.06モル)

p-クレゾール

43.3 g (0.40モル)

37重量%ホルムアルデヒド水溶液 20.3 g

(ホルムアルデヒド: 0.25モル)

および

シュウ酸2水和物

0.30 g (2.40×10⁻³モル)

を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保
持しながら30分間重縮合を行った。次いで、合成例1
と同様にして樹脂を回収した。この樹脂を、樹脂(B
2)という。

★ロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エタ
ンを化合物(A1)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェ
ニル]エタンを化合物(A2)と略称する。

【0062】化合物(A)の略称

以下において、化合物(A)である、1, 1-ビス(4
-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-(4-ヒド★

【0063】化合物(B)の合成 合成例11

遮光下で、攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えたフ
ラスコに、

化合物(A1)

42.5 g (0.10モル)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド

53.7 g (0.20モル)

および

ジオキサン

100 g

を仕込み、攪拌しながら溶解させた。次いでフラスコを
30℃にコントロールされた水浴中に浸し、内温が30☆

☆℃一定となった時点で、この溶液に

トリエチルアミン

22.3 g (0.22モル)

を、内温が35℃を越えないように滴下ロートを用いて
ゆっくり滴下した。その後、析出したトリエチルアミン
塩酸塩を濾過により取り除き、濾液を大量の希塩酸中に
注ぎこんで析出させ、次いで、析出物を濾取し、40℃

にコントロールされた加熱真空乾燥器で一夜乾燥して
化合物を得た。得られた化合物を化合物(B1)とい
う。

【0064】合成例12

化合物(A1)

42.5 g (0.10モル)

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド

67.2 g (0.25モル)

19

および

トリエチルアミン 27.8 g (0.275モル)

を使用した他は合成例11と同様にして化合物(B2) *【0065】合成例13
を得た。

20

*

化合物(A1) 42.5 g (0.10モル)

1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド

53.7 g (0.20モル)

および

トリエチルアミン 22.3 g (0.22モル)

を使用した他は合成例11と同様にして化合物(B3) 10※【0066】合成例14
を得た。

※

化合物(A2) 39.6 g (0.10モル)

1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド

53.7 g (0.20モル)

および

トリエチルアミン 22.3 g (0.22モル)

を使用した他は合成例11と同様にして化合物(B4) 10※【0069】実施例1~15、比較例1~3
を得た。

【0067】(1,2-キノンジアジド化合物の合成)

合成例15

樹脂(B1) 10.0 g

1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド 13.9 g

および

トリエチルアミン 5.75 g

を使用した他は合成例11と同様にしてキノンジアジド化合物(I)を得た。

【0068】合成例16

樹脂(B2) 10.0 g

1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド 16.6 g

および

トリエチルアミン 6.86 g

を使用した他は合成例11と同様にしてキノンジアジド化合物(II)を得た。

【0069】実施例1~15、比較例1~3

樹脂A、キノンジアジド化合物、化合物(A)ないし化合物(B)および浴剤を混合し、均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物の溶液を調製した。得られた溶液を、シリコン酸化膜を有するシリコンウエハー上にスピッナーを用いて塗布したのち、ホットプレート上で90℃にて2分間プレーベークして厚さ1.2μmのレジスト膜を形成し、レクチルを介して前記のように波長436nm(g線)または365nm(i線)を用いて露光し、現像し、リヌスし、乾燥したのち、該レジスト膜の感度、解像度、残膜率、現像性、耐熱性およびパターン形状についての評価を行った。結果を、使用した樹脂等と併せて表1に示す。なお、実施例1~11および比較例1~2は、g線を照射し、実施例12~15および比較例3は、i線を照射した。

【0070】

【表1】

	樹脂A			キノンジアジド②		化合物(A)または化合物(B)		溶解促進剤③		溶剤④		レジスト性能					
	種類	Mw	添加量①	種類	添加量①	種類	添加量①	種類	添加量①	種類	添加量①	感度 (msec)	解像度 (μm)	パターン 形状	現像率 (%)	現像性	耐熱性 (°C)
実 験	1 A1	4300	100	II/V	7.5/20	A1	5	-	-	α	320	200	0.50	良好	>99	良好	150
	2 A1	4300	100	IV	25	B2	5	-	-	β	320	300	0.50	良好	>99	良好	150
	3 A4	4500	100	III/V	12.5/12.5	A2	5	-	-	α	320	220	0.50	良好	>99	良好	150
	4 A6	3700	100	V	20	B8	7.5	-	-	α	320	270	0.50	良好	>99	良好	150
	5 A7	4000	100	V	25	A1	5	-	-	α	320	330	0.50	良好	>99	良好	150
	6 A2	9300	80	I/IV	5/20	A1	15	-	-	α	320	320	0.48	良好	>99	良好	150
施 例	7 A3	9200	85	V	20	A1/B1	15/5	-	-	β	320	290	0.48	良好	>99	良好	150
	8 A5	9000	85	V	15	A2/B4	15/5	-	-	α	320	270	0.48	良好	>99	良好	150
	9 A8	8900	80	V	20	A1/B1	20/5	-	-	β	320	300	0.48	良好	>99	良好	150
	10 A5	9000	85	V	15	A1/B2	15/10	-	-	α	320	270	0.48	良好	>99	良好	150
	11 A8	8900	80	V	20	B2	5	S1	20	α	320	270	0.48	良好	>99	良好	150
	12 A6	8700	100	II/IV	5/20	A1	5	-	-	α	320	290	0.40	良好	>99	良好	150
比 較 例	13 A8	8900	80	V	5	A2/B4	20/20	-	-	β	320	300	0.40	良好	>99	良好	150
	14 A3	9200	80	-	-	B2	25	S2	20	α/β	256/64	240	0.40	良好	>99	良好	150
	15 A8	8200	80	-	-	A1/B1	20/30	-	-	β	320	290	0.40	良好	>99	良好	150
	1 A1	4300	100	II/V	7.5/20	-	-	-	-	α	320	390	0.55	良好	>99	0.50 μm に34あり	150
比 較 例	2 A4	4500	100	III/V	12.5/12.5	-	-	S3	5	α	320	380	0.55	逆チーバー	96	0.50 μm に34あり	145
	3 A7	4000	100	IV	25	-	-	-	-	α/β	256/64	290	0.45	サン磯部 が少い	>99	0.40 μm に34あり	150

【0071】注①：各添加量は、重量部で示した。

注②：キノンジアジド化合物(III)～(VI)は、次のものである。

(III)；2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド3. 0モルとの縮合物。

(IV)；2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド3. 6モルとの縮合物。

(V)；2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド4. 0モルとの縮合物。

注③：溶解促進剤は次のものである。

(S1)；1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン。

(S2)；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－

1-フェニルエタン

(S3)；m-クレゾール108. 0g(1. 00モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液20. 3g(ホルムアルデヒド: 0. 25モル)およびシュウ酸2水和物0. 30g(2. 40×10⁻³モル)を仕込み内温を100°Cに保持し、30分間縮合した他は合成例1と同様に合成したアルカリ可溶性ノボラック樹脂(Mw=520)

注④：溶剤の種類は、次の通りである。

(α)；エチルセロソルブアセテート。

(β)；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル。

【0072】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され現像性に優れているとともに、高感度で、かつ耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥田 長蔵

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.